

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-256012

(P2002-256012A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
C 0 8 F 4/602		C 0 8 F 4/602	4 H 0 5 0
4/54		4/54	4 J 0 2 8
36/04		36/04	4 J 1 0 0
236/10		236/10	4 J 1 2 8
// C 0 7 F 17/00		C 0 7 F 17/00	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-53550 (P2001-53550)

(22) 出願日 平成13年2月28日 (2001.2.28)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年9月8日
 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 49巻
 7号」に発表

(71) 出願人 000006792

理化学研究所

埼玉県和光市広沢2番1号

(72) 発明者 会田 昭二郎

 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
 内

(72) 発明者 侯 召民

 埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
 内

(74) 代理人 110000109

特許業務法人特許事務所サイクス (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合用触媒

(57) 【要約】

【課題】 共役ジエンの重合又は共役ジエンと芳香族ビ
 ニル化合物との共重合を効率的かつ安価に行うことがで
 きる触媒を提供する。

【解決手段】 共役ジエンなどの重合用の触媒であつ
 て、希土類金属化合物のメタロセン型カチオン錯体から
 なり、例えば一般式(I) : R_aMX_b (式中、Mは希土類
 金属を示し；Rはシクロペンタジエニル基、置換シクロ
 ペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、
 フルオレニル基、又は置換フルオレニル基を示し；Xは
 アニオンを示し；aは1又は2の整数を示し；bは1又は
 2の整数を示す) で示される3価の希土類金属化合物で
 ある固体状態の触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエンの重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合のための触媒であって、希土類金属化合物のメタロセン型カチオン錯体からなる固体状態の触媒。

【請求項2】 一般式(1)： R_aMX_b （式中、Mは希土類金属を示し；Rはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基、又は置換フルオレニル基を示し；Xはアニオンを示し；aは1又は2の整数を示し；bは1又は2の整数を示す）で示される3価の希土類金属化合物である請求項1に記載の触媒。

【請求項3】 有機アルミニウム化合物の存在下で重合を行うための請求項1又は2に記載の触媒。

【請求項4】 共役ジエン類の重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合を行う方法であって、反応系外から添加された希土類金属化合物のメタロセン型カチオン錯体を用い、有機アルミニウム化合物の存在下において重合を行う方法。

【請求項5】 上記メタロセン型カチオン錯体を固体状態で反応系に添加するか、又は固体状態の上記メタロセン型カチオン錯体を溶解して得られる溶液を反応系に添加する工程を含む請求項4に記載の方法。

【請求項6】 メタロセン型カチオン錯体が一般式(1)： R_aMX_b （式中、Mは希土類金属を示し；Rはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基、又は置換フルオレニル基を示し；Xはアニオンを示し；aは1又は2の整数を示し；bは1又は2の整数を示す）で示される3価の希土類金属化合物である請求項4又は5に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、共役ジエンの重合や共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合などに用いるための重合用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 共役ジエン類の重合触媒については、従来より数多くの提案がなされており、工業的に極めて重要な役割を担っている。特に、熱的・機械的特性において高性能化された共役ジエン重合体を得る目的で、高い1,4-シス結合含有率を与える数多くの重合触媒が研究・開発されてきた。例えば、ニッケル、コバルト、チタン等の遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系は公知であり、それらのうちのいくつかは、すでにブタジエン、イソプレン等の重合触媒として工業的に広く用いられている（End. Ing. Chem., 48, 784, 1956; 特公昭37-8198号公報参照）。

【0003】 一方、更に高い1,4-シス結合含有率および優れた重合活性を達成すべく、希土類金属化合物と第1

～III族の有機金属化合物からなる複合触媒系が研究・開発され、高立体特異性重合の研究が盛んに行われるようになった（Makromol. Chem. Suppl., 4, 61, 1981; J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 3345, 1980; 独国特許出願2,848,964号; Sci. Sinica., 2/3, 734, 1980; Rubber Chem. Technol., 58, 117, 1985などを参照）。これらの触媒系の中で、ネオジウム化合物と有機アルミニウム化合物を主成分とする複合触媒が高い1,4-シス結合含有率と優れた重合活性を有することが確認され、ブタジエン等の重合触媒としてすでに工業化されている（Macromolecules, 15, 230, 1982; Makromol. Chem., 94, 119, 1981を参照）。

【0004】 近年の工業技術の進歩に伴い、高分子材料に対する市場要求はますます高度なものとなっており、更に高い熱的特性（熱安定性等）・機械的特性（引張り弾性率、曲げ弾性率等）を有する高分子材料の開発が強く望まれるようになってきた。この課題を解決するための有力な手段の一つとして、共役ジエン類に対し高い重合活性を有する触媒を用いて、マイクロ構造における1,4-シス構造の含有量が高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造する試みがなされている。

【0005】 例えば、1,3-ブタジエンの重合触媒としてサマロセン錯体を用い、この触媒にMMAOや $AlR_3/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ を助触媒として組み合わせて用いると1,4-*cis*構造に高度に規制され、かつ分子量分布の狭いポリブタジエンが高収率で得られることが知られている（Kaita, S., et al., Macromolecules, 32, 9078, 1999）。さらに、 $(CsMes)_2Sm[\mu-Me]AlMe(\mu-Me)_2Sm(CsMes)_2/Al(i-Bu)_3/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ を触媒として用いた系では、重合がリビング的に進行していくことが確認され、生成重合体の分子量の制御が可能になっている（Kaita, S., et al., Polym. Prepr. Jpn., 49, 211, 2000）。また、重合用の触媒組成物としてPCT/JP00/1188号明細書に開示された組成物が知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、共役ジエンの重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合を効率的かつ安価に行うことができる触媒を提供することにある。特に、マイクロ構造における1,4-シス構造の含有量が高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を効率的かつ安価に製造するための重合用触媒を提供することが本発明の課題である。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、希土類金属化合物のメタロセン型カチオン錯体を触媒として用い、有機アルミニウム化合物の存在下で共役ジエン類の重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合を行うことにより、極めて効率的かつ安価に重合体を製造できることを見出した。また、上記の触媒を用いることによって

マイクロ構造における1,4-シス構造の含有量が極めて高く、しかも分子量分布が狭い重合体を効率的かつ安価に製造できることを見出した。本発明はこれらの知見を基にして完成されたものである。

【0008】すなわち、本発明は、共役ジエンの重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合のための触媒であって、希土類金属化合物のメタロセン型カチオン錯体からなる触媒を提供するものである。この触媒は、有機アルミニウム化合物の存在下で共役ジエンの重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合を効率的に行うことができるという特徴がある。この触媒は好ましくは固体状態で提供され、共役ジエンの重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合のための触媒として、反応系外から固体状態又は固体状態の錯体を溶解して得られた溶液の状態で反応系に添加される。

【0009】また、別の観点からは、本発明により、共役ジエン類の重合方法又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合方法であって、有機アルミニウム化合物の存在下において希土類金属化合物のメタロセン型カチオン錯体を用いて重合を行う方法が提供される。好ましい態様では、上記メタロセン型カチオン錯体は固体状態で反応系に添加されるか、あるいは固体状態の錯体を溶解して得られた溶液として反応系に添加される。さらに別の観点からは、本発明により、固体状態のメタロセン型カチオン錯体の共役ジエン類の重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合のための使用が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】希土類金属化合物のメタロセン型カチオン錯体としては、例えば、一般式(I)： R_aMX_b (式中、Mは希土類金属を示し；Rはシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基、又は置換フルオレニル基を示し；Xはアニオンを示し；aは1又は2の整数を示し；bは1又は2の整数を示す)で示される3個の希土類金属化合物が挙げられる。

【0011】上記一般式(I)において、Mが示す希土類金属としては、周期律表中の原子番号57から71の元素を用いることができる。希土類金属の具体例としては、例えば、ランタニウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムを挙げることができ、これらのうちサマリウムが好ましい。aが2である場合、2個のRは同一でも異なってもよい。同様に、bが2である場合には、2個のXは同一でも異なってもよい。

【0012】置換シクロペンタジエニル基、置換インデニル基、又は置換フルオレニル基における置換基の種類、個数、及び置換位置は特に限定されないが、例え

ば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基などのほか、トリメチルシリル基などの珪素原子を含有する炭化水素基などを挙げることができる。RはXの一部と互いにジメチルシリル基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基等の架橋基で結合されていてもよく、また、Rどうしが互いにジメチルシリル基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基等の架橋基で結合されていてもよい。

【0013】置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、例えば、メチルシクロペンタジエニル基、ベンジルシクロペンタジエニル基、ビニルシクロペンタジエニル基、2-メトキシエチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、tert-ブチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、フェニルシクロペンタジエニル基、1,2-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1,3-ジ(tert-ブチル)シクロペンタジエニル基、1,2,3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、1-エチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-ベンジル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-フェニル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリメチルシリル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリフルオロメチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。置換インデニル基の具体例としては、例えば、1,2,3-トリメチルインデニル基、ヘプタメチルインデニル基、1,2,4,5,6,7-ヘキサメチルインデニル基などが挙げられる。Rとしてはペンタメチルシクロペンタジエニル基が好ましい。

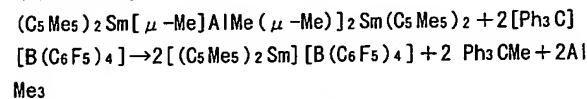
【0014】Xが表わすアニオンとしては、例えば、テトラ(フェニル)ボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラ(トリル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、(トリフェニル、ペンタフルオロフェニル)ボレート、[トリス(ペンタフルオロフェニル)、フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレートなどが挙げられる。

【0015】式(1)で表される希土類金属化合物のメタロセン型カチオン錯体の具体例としては、例えば、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルサマリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビスペンタ

メチルシクロペンタジエニルセリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルプラセオジムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルネオジムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルガドリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが挙げられる。

【0016】上記式（I）で表されるメタロセン型カチオン錯体は、例えば、一般式（II）： $R_aMX_bQX_b$ （式中、Mは希土類金属を示し、好ましくは上記に例示したものであり、特に好ましくはサマリウムであり；Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、又は炭素数1から20の炭化水素基を示し；Qは周期律表第III族元素を示し；aは1、2、又は3の整数を示し；bは0、1、又は2の整数を示す）で示される2価又は3価の希土類金属化合物と、イオン性化合物とを反応させることにより製造できる。

【0017】反応は、不活性溶媒中に一般式（II）で表される希土類金属化合物とイオン性化合物を溶解し、0℃～加温下、好ましくは室温で10分から数時間、好ましくは1時間程度反応させればよい。一般式（II）で表される希土類金属化合物に対してイオン性化合物を2当量反応させることにより、Qで表される元素を含まない一般式（I）の錯体が収率よく得られる。典型的な反応例を下記に示す。



【0018】上記反応は、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下において不活性溶媒中で行うことができる。不活性溶媒の種類は特に限定されないが、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ブromベンゼン、クロルトルエン等のハロゲン化炭化水素などの溶媒を用いることができる。これらのうち、トルエンが好ましい。また、溶媒を2種以上組み合わせる用いてもよい。得られた一般式（I）の錯体は、通常の分離操作により反応系から固体として取り出すことができる。一般的には、反応溶媒を留去し、残渣として得られる目的物を不活性溶媒で洗浄して減圧乾燥することにより実用上十分な純度の錯体を得ることができる。

【0019】上記一般式（II）において、Xが表わすアルコキシド基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ

基、tert-ブトキシ基などの脂肪族アルコキシ基、フェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシ基などのアリールオキシド基のいずれでもよいが、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基が好ましい。

【0020】Xが表わすチオラート基としては、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオン-ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオsec-ブトキシ基、チオtert-ブトキシ基などの脂肪族チオラート基、チオフェノキシ基、2,6-ジ-tert-ブチルチオフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルチオフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルチオフェノキシ基、2-tert-ブチル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基などのアリールチオラート基のいずれでもよいが、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基が好ましい。

【0021】アミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基などの脂肪族アミド基、フェニルアミド基、2,6-ジ-tert-ブチルフェニルアミド基、2,6-ジイソプロピルフェニルアミド基、2,6-ジネオペンチルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2-tert-ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2,4,6-tert-ブチルフェニルアミド基などのアリールアミド基のいずれでもよいが、2,4,6-tert-ブチルフェニルアミド基が好ましい。

【0022】Xが表わすハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子のいずれでもよいが、塩素原子やヨウ素原子が好ましい。炭素数1から20の炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチルなどの直鎖又は分枝鎖の脂肪族炭化水素基、フェニル基、トリル基、ナフチル基など芳香族炭化水素基、ベンジル基などのアラルキル基などのほか、トリメチルシリルメチル基、ビストリメチルシリルメチル基などのケイ素原子を含有する炭化水素基であってもよい。これらのうち、メチル基、エチル基、イソブチル基、トリメチルシリルメチル基などが好ましい。Xとしては、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1から20の炭化水素基が好ましい。

【0023】Qは周期律表第III族元素を示すが、該元素の具体例としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウムなどを挙げることができ、アルミニウムが好ましい。式（II）で表わされる希土類金属化合物のメタロセン型錯体の具体例としては、例えば、ジメチルアルミニウム（μ

-ジメチル) ビス (ペンタメチルシクロペンタジエンル) サマリウムなどが挙げられる。

【0024】イオン性化合物は、非配位性アニオンとカチオンとからなり、上記の式(II)で表される希土類金属化合物と反応して上記式(I)の錯体を生成できるイオン性化合物であればいかなるものを用いてもよい。非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ (フェニル) ボレート、テトラキス (モノフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ジフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (トリフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラキス (テトラフルオロメチルフェニル) ボレート、テトラ (トリル) ボレート、テトラ (キシリル) ボレート、(トリフェニル, ペンタフルオロフェニル) ボレート、[トリス (ペンタフルオロフェニル), フェニル] ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレートなどが挙げられる。

【0025】カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエンルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ (メチルフェニル) カルボニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) カルボニウムカチオンを挙げることができる。アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ (n-ブチル) アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどのN,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ (メチルフェニル) ホスホニウムカチオン、トリ (ジメチルフェニル) ホスホニウムカチオンなどのトリアルキルホスホニウムカチオンを挙げることができる。

【0026】該イオン性化合物は、非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。例えば、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス (テトラフルオロフェニル)

ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどが好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸として、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $Al(C_6F_5)_3$ などを用いることができ、これらを前記のイオン性化合物と組み合わせ用いてもよい。

【0027】本発明の触媒は、有機アルミニウム化合物の存在下で共役ジエン類の重合又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物との共重合に用いることができる。有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられ、特に好ましいのはトリメチルアルミニウムである。トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムとの混合物を用いてもよい。有機アルミニウム化合物の使用量は特に限定されないが、例えば、式(1)で表される錯体に対して2当量以上を用いればよく、より好ましくは約2当量である。程度である。

【0028】本発明の重合方法で重合可能な共役ジエン化合物モノマーの種類は特に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、又は2,4-ヘキサジエンなどを挙げることができ、これらのうち1,3-ブタジエンが好ましい。これらのモノマー成分を単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、本発明の重合方法で共重合可能な芳香族ビニル化合物モノマーの種類も特に限定されない。例えば、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン、ジメチルアミノエチルスチレン、ビニルトルエンなどが用いられる、これらのうちスチレンが好ましい。これらのモノマー成分を単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0029】本発明の重合方法は、溶媒の存在下又は非存在下のいずれで行なってもよい。溶媒を用いる場合には、溶媒が重合反応において実質的に不活性であり、モノマー及び触媒組成物に対して十分な溶解性を有していれば、その種類は特に限定されない。例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロルエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ブromベンゼン、クロルトルエン等のハロゲン化炭

化水素が挙げられるが、これらのうち、トルエンが好ましい。また、溶媒を2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0030】本発明の重合方法における重合温度は、例えば-100~100℃の範囲、好ましくは-50~80℃の範囲である。重合時間は、例えば1分~12時間程度であり、好ましくは5分~5時間程度である。もともと、これらの反応条件は、モノマーの種類や触媒の種類に応じて、適宜選択することが可能であり、上記に例示した範囲に限定されることはない。重合反応が所定の重合率に達した後、公知の重合停止剤を重合系に加えて停止させ、次いで通常の方法に従い生成した重合体を反応系から分離することができる。

【0031】本発明の重合方法は、通常は、固体状態の一般式(I)の触媒を反応系に添加し、さらに有機アルミニウム化合物を添加した後、モノマーを反応系内に導入することにより行われる。もともと、上記触媒、有機アルミニウム化合物、反応種モノマーの添加順序は適宜変更可能である。本発明の重合方法は、固体状態の一般式(I)の触媒を反応系内に導入して重合を行うことを特徴としており、これによって反応コストを低減し、かつ効率的な重合が可能になる。例えば、上記一般式(I)： $R_a M X_b Q X_b$ で表される希土類金属化合物と上記イオン性化合物とを反応させて得られる本発明の一般式(I)の触媒は、元素Q又はそれに由来する化合物を含有していない。このため、上記一般式(II)、上記イオン性化合物、及び有機アルミニウム化合物の3種類を反応系に導入して重合を行う従来の方法に比べて、本発明の重合方法はコスト的に有利である。また、反応に関与する反応種が少ないため、反応の制御も容易になり、効率的かつ安価な重合を達成できる。

【0032】本発明の方法により得られる重合体のマイクロ構造における1,4-シス構造の含有量は、通常は80 mol%以上であり、好ましくは90 mol%以上、より好ましくは95 mol%以上、特に好ましくは98 mol%以上である。また、分子量分布に関しては、 M_w/M_n が2.00以下、好ましくは1.80以下、より好ましくは1.60以下、さらに好ましくは1.40以下、特に好ましくは1.30以下である。本発明の方法により得られる重合体は、高い熱的特性(熱安定性等)と機械的特性(引張り弾性率、曲げ弾性率等)を有することが期待されるので、高分子材料として多様な用途に利用することが可能である。

【0033】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中のポリブタジエンのマイクロ構造は、 1H NMRおよび ^{13}C NMRにより得られたピーク(1H NMR: δ 4.8-5.0 (1,2-ビニルユニットの=CH₂)、5.2-5.8 (1,4-ユニットの-CH=と1,2-ビニルユニットの-CH=)、 ^{13}C NMR: δ 27.4 (1,4-シスユニット)、32.7 (1,4-トランスユニット)、127.7-131.8 (1,4-ユニット)、11

3.8-114.8と143.3-144.7 (1,2-ビニルユニット))の積分比から算出した。また、重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n)は、GPCによりポリスチレンを標準物質として用い求めた。

【0034】例1: [(Cp*)₂Sm][B(C₆F₅)₄]の製造
窒素雰囲気下のグローブボックス中で、ジメチルアルミニウム(μ -ジメチル)ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)サマリウム[(Cp*)₂Sm(μ -Me)₂AlMe₂](Cp*: ペンタメチルシクロペンタジエニル配位子) 255 mgをトルエン50 mlに溶解した。次いでトリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(Ph₃CB(C₆F₅)₄) 461 mgを添加し室温で1時間反応させた。トルエンを留去し、残渣をヘキサンおよび冷トルエンで洗浄した後、真空中で蒸発乾燥させて赤色結晶180 mg(収率30%)を得た。得られた錯体をX線構造解析に付したところ、錯体は組成[(Cp*)₂Sm][B(C₆F₅)₄]で表される3価カチオン錯体であり、ダイマーを形成していることが確認された。また、原料として用いた(Cp*)₂Sm(μ -Me)₂AlMe₂に存在していたアルミニウムはこの錯体中には存在しなかった。

【0035】例2
例1と同様にして、組成[(Cp*)₂Ce][B(C₆F₅)₄]で表される橙色結晶、組成[(Cp*)₂Pr][B(C₆F₅)₄]で表される緑色結晶、組成[(Cp*)₂Nd][B(C₆F₅)₄]で表される緑色結晶、組成[(Cp*)₂Gd][B(C₆F₅)₄]で表される白色結晶をそれぞれ得た。

【0036】例3
窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した30 ml耐圧ガラスボトルに、ビスペンタメチルシクロペンタジエニルサマリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート[(Cp*)₂Sm][B(C₆F₅)₄]を0.01 mmol仕込み、トルエン6mlで溶解させた。次いでトリイソブチルアルミニウム0.05 mmolを添加しボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、1,3-ブタジエンを1.35 g仕込み、50℃で5分間重合を行った。重合後、BHT[2,6-ビス(tert-ブチル)-4-メチルフェノール]の10 wt%のメタノール溶液10 mlを加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、60℃で真空乾燥した。得られた重合体の収率は80 wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が95.6 mol%、数平均分子量が126,500であり、 M_w/M_n は1.67であった。

【0037】例4
例3において、重合を-20℃で5時間行う以外は同様の方法で重合を行ったところ、得られた重合体の収率は61 wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が99.5 mol%、数平均分子量が628,100であり、 M_w/M_n は1.76であった。

【0038】例5
例3において、[(Cp*)₂Sm][B(C₆F₅)₄]の代わりにビスペ

ンタメチルシクロペンタジエニルネオジウムテトラキス
(ペンタフルオロフェニル) ボレート $[(Cp^*)_2Nd][B(C_6F_5)_4]$ を用いる以外は同様の方法で実験したところ、得られた重合体の収率は69 wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が96.0 mol%、数平均分子量は228,500であり、 M_w/M_n は1.66であった。

【0039】

【発明の効果】本発明の触媒を用いると、マイクロ構造における1,4-シス構造の含量が極めて高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を効率的かつ安価に製造することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 若槻 康雄
埼玉県和光市広沢2番1号 理化学研究所
内

Fターム(参考) 4H050 AB40

4J028 AA01A AB00A AC49A BA00A
BA01B BB01B BC15B EB12
EB13 EB14 EB21 EC01 EC02
FA01 FA02
4J100 AB02Q AB03Q AB04Q AB07Q
AB08Q AS01P AS02P AS03P
AS04P BA04Q BA31Q CA01
CA04 FA10
4J128 AA01 AB00 AC49 BA00A
BA01B BB01B BC15B EB12
EB13 EB14 EB21 EC01 EC02
FA01 FA02